

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rec'd PCT/PTO 16 NOV 2006



10/555444

REC'D 09 JUN 2004
WIPO
PCT
EPO4/09356

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 20 854.2 ✓

Anmeldetag:

9. Mai 2003 ✓

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

IPC:

C 09 K 3/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von metallischen Filmen, welche ein Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver enthält.

Integrierte Schaltungen bestehen aus Millionen aktiver, in oder auf einem Siliciumsubstrat gebildeter Vorrichtungen. Die aktiven Vorrichtungen, die anfangs voneinander isoliert sind, werden miteinander verbunden, um funktionale Schaltungen und Komponenten zu bilden. Die Vorrichtungen sind durch die Verwendung bekannter Mehrebenenverdrahtungen miteinander verbunden. Verdrahtungsstrukturen, weisen normalerweise eine erste Metallisierungsschicht, eine Verdrahtungsschicht, eine zweite Metallisierungsebene und manchmal eine dritte, und nachfolgende Metallisierungsebene auf. Dielektrische Zwischenebenen, wie zum Beispiel dotiertes Siliciumdioxid (SiO_2) oder Tantalnitrid mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante werden zur elektrischen Isolation der verschiedenen Metallisierungsebenen in einem Siliciumsubstrat verwendet. Die elektrischen Verbindungen zwischen verschiedenen Verdrahtungsebenen werden durch die Verwendung von metallisierten Durchgängen hergestellt.

Auf ähnliche Weise werden Metallkontakte und -durchgänge zur Bildung elektrischer Verbindungen zwischen Verdrahtungsebenen verwendet. Die Metалldurchgänge und -kontakte können mit verschiedenen Metallen und Legierungen beispielsweise Kupfer (Cu) oder Wolfram (W) gefüllt sein. Bei den Metалldurchgängen und -kontakten wird im allgemeinen eine Barrierschicht, zum Beispiel aus Titanitrid (TiN), Titan (Ti), Tantal (Ta), Tantalnitrid (TaN) oder aus daraus bestehenden Kombinationen verwendet, um das Haften der Metallschicht an dem SiO_2 -Substrat zu bewirken. Auf der Kontaktebene wirkt die Barrierschicht

als eine Diffusionsbarriere, um ein Reagieren des
eingefüllten Metalles und von SiO_2 zu vermeiden.

Ein Verfahren zur Herstellung von Halbleitern beinhaltet in
der Regel einen chemisch-mechanischen Polierschritt (CMP)
5 folgt. Dabei wird überschüssiges Metall entfernt. Es ist
wünschenswert, dass die beim chemisch-mechanischen Polieren
eingesetzte Dispersionen eine hohe Selektivität von
Metallfilm zu Barrierschicht aufweisen.

Gewöhnlich werden hierzu Aluminiumoxid haltige Dispersionen
10 eingesetzt. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist die oft
geringe Stabilität im pH-Bereich zwischen 4 und 7. Es kann
zu Ausflockungen kommen, die ein reproduzierbares
Polierergebnis nicht zulassen. Hinzu kommt, dass die
Selektivität zwischen Barrierschicht und Metallfilm nicht
15 ausreichend sein kann und es zu einem Überpolieren kommen
kann.

Es wurde versucht mit Dispersionen, die Mischungen von
Abrasivepartikeln enthalten, dem entgegenzuwirken.

US 6444139 beschreibt die Verwendung von Dispersionen zum
20 Polieren von metallischen Schichten, welche Partikel aus
Silicium-Aluminium-Mischoxidkristallen („mixed crystal
abrasives“) mit variablen Anteilen der Oxide von jeweils 10
bis 90 Gew.-% enthalten. Die Herkunft dieser Partikel wird
nicht offenbart.

25 US 6447694 beschreibt die Verwendung von Dispersionen zum
Polieren von Metallschichten, die ein Silicium-
Aluminiumoxid-Komposit enthalten. Vorzugsweise wird das
Komposit aus einem pyrogen Prozess erhalten. Der Anteil an
Aluminiumoxid beträgt vorzugsweise 67 +/- 15 Gew.-%. Es hat
30 sich jedoch gezeigt, dass gerade diese Zusammensetzung an

Abrasivpartikeln im sauren Bereich nur zu wenig stabilen Dispersionen führt. Sedimentation und/oder Flokkulation führen bei Verwendung in Polierprozessen zu Kratzern und uneinheitlichem Abtrag.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es eine Dispersion bereitzustellen, welche eine gute Stabilität aufweist und die bei chemisch-mechanischen Polierprozessen eine hohe Metallabtragsrate bei niedriger Abtragsrate von Barrierschichten aufweist.
- 10 Die Aufgabe wird gelöst durch eine wässrige Dispersion mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 enthaltend 1 - 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 5 und 400 m²/g, die dadurch gekennzeichnet ist, dass
- 15 - der Anteil an Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt,
- die Oberfläche des Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist,
- das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist.
- 20 Die erfindungsgemäße Dispersion enthält ein pyrogen hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver. Geeignet ist beispielsweise ein Pulver, welches durch ein sogenanntes „co-fumed“-Verfahren, bei dem die Precursoren
- 25 von Siliciumdioxid und Aluminiumoxid gemischt und anschließend in einer Flamme verbrannt werden, hergestellt wird.

Weiterhin ist das in DE-A-19847161 beschriebene Mischoxidpulver geeignet.

Für die erfindungsgemäße Dispersion sind außerdem mit Aluminiumoxid teilweise umhüllte Siliciumdioxidpulver, beziehungsweise mit Siliciumdioxid teilweise umhüllte Aluminiumoxidpulver geeignet. Die Herstellung dieser Pulver ist in US-A-2003/22081 beschrieben.

Dabei sind die Pulver so auszuwählen, dass deren Aluminiumoxidgehalt zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt. Bei den für die erfindungsgemäße Dispersion geeigneten Pulver, weist die Oberfläche Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid auf, und im Röntgendiffraktogramm sind keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid zu erkennen.

Für bestimmte Anwendungen kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Dispersion 0,3-20 Gew.-% eines Oxidationsmittels aufweist. Hierfür kann Wasserstoffperoxid, ein Wasserstoffperoxid-Addukt, wie zum Beispiel das Harnstoff-Addukt, eine organische Persäure, eine anorganische Persäure, eine Iminopersäure, ein Persulfate, Perborat, Percarbonat, oxidierende Metallsalze und/oder Mischungen der vorgenannten sein kann eingesetzt werden. Besonders bevorzugt kann Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Aufgrund der verringerten Stabilität einiger Oxidationsmittel gegenüber anderen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Dispersion kann es sinnvoll sein, dieses erst unmittelbar vor der Benutzung der Dispersion hinzuzufügen.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann weiterhin Additive aus der Gruppe pH-wert regulierender Substanzen, Oxidationsaktivatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder oberflächenaktiver Stoffe beinhalten.

Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Säuren oder Basen erfolgen. Als Säuren können anorganische Säuren, organische Säuren oder Mischungen der vorgenannten Verwendung finden.

Als anorganische Säuren können insbesondere Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Mischungen daraus, und ihre sauer reagierenden Salze Verwendung finden.

- 5 Als organische Säuren finden bevorzugt Carbonsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}CO_2H$, mit $n=0-6$ oder $n=8,10,12,14,16$, oder Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $HO_2C(CH_2)_nCO_2H$, mit $n=0-4$, oder Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel $R_1R_2C(OH)CO_2H$, mit $R_1=H$, $R_2=CH_3$, CH_2CO_2H ,
10 $CH(OH)CO_2H$, oder Phthalsäure oder Salicylsäure, oder sauer reagierende Salze der vorgenannten Säuren oder Mischungen der vorgenannten Säuren und ihrer Salze.

- Eine Erhöhung des pH-Wertes kann durch Addition von Ammoniak, Alkalihydroxiden oder Aminen erfolgen. Besonders
15 bevorzugt sind Ammoniak und Kaliumhydroxid.

- Geeignete Oxidationsaktivatoren können die Metallsalze von Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Os, Pd, Ru, Sn, Ti, V und Mischungen daraus sein. Weiterhin sind Carbonsäuren, Nitrile, Harnstoffe, Amide und Ester geeignet. Besonders
20 bevorzugt kann Eisen-II-nitrat sein. Die Konzentration des Oxidationskatalysators kann abhängig vom Oxidationsmittel und der Polieraufgabe in einem Bereich zwischen 0,001 und 2 Gew.-% variiert werden. Besonders bevorzugt kann der Bereich zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-% sein.

- 25 Geeignete Korrosionsinhibitoren, die mit einem Anteil von 0,001 bis 2 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Dispersion vorhanden sein können, umfassen die Gruppe von Stickstoff enthaltenden Heterocyclen wie Benzotriazol, substituierte Benzimidazole, substituierte Pyrazine, substituierte
30 Pyrazole, Glycin und deren Mischungen.

Die Dispersion kann weiter, zum Beispiel gegen Absetzen des Silicium-Aluminium-Mischoxidpulvers, Ausflockungen und

Zersetzung des Oxidationsmittels stabilisiert werden, indem 0,001 bis 10 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktives Stoffes, der nichtionischer, kationischer, anionischer oder amphoterer Art ist, zugesetzt wird.

- 5 Die erfindungsgemäße Dispersion kann zusätzlich zu dem Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mindestens ein weiteres Metalloxidpulver aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid und Titandioxid enthalten. Art und Anteil dieser Pulver in der
- 10 erfindungsgemäßen Dispersion richten sich nach der beabsichtigten Polieraufgabe. Der Anteil dieser Pulver kann bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver, betragen.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Dispersion mit Dispergier- und/oder Mahlvorrichtungen, die einen Energieeintrag von mindestens 200 kJ/m^3 bewirken. Hierzu zählen Systeme nach dem Rotor-Stator-Prinzip, zum Beispiel Ultra-Turrax-Maschinen, oder Rührwerkskugelmöhlen. Höhere Energieeinträge sind mit einem
- 20 Planetenknetter/-mixer möglich. Die Wirksamkeit dieses Systems ist jedoch mit einer ausreichend hohen Viskosität der bearbeiteten Mischung verbunden, um die benötigten hohen Scherenergien zum Zerteilen der Teilchen einzubringen.

- 25 Mit Hochdruckhomogenisierern können Dispersionen erhalten werden in denen das Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver in der Dispersion in Form von Aggregaten von weniger als 150 nm und besonders bevorzugt von weniger als 100 nm vorliegen.

- 30 Bei diesen Vorrichtungen werden zwei unter hohem Druck stehende vordispergierte Suspensionsströme über eine Düse entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst. Bei einer

anderen Ausführungsform wird die Vordispersion ebenfalls unter hohem Druck gesetzt, jedoch erfolgt die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden um kleinere Teilchengrößen zu erhalten.

Die Dispergier- und Mahlvorrichtungen können auch kombiniert eingesetzt werden. Oxidationsmittel und Additive können zu verschiedenen Zeitpunkten der Dispergierung zugeführt werden. Es kann auch von Vorteil sein, beispielsweise Oxidationsmittel und Oxidationsaktivatoren erst am Ende der Dispergierung, gegebenenfalls bei geringerem Energieeintrag einzuarbeiten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen. Dies können Filme bestehend aus Kupfer, Aluminium, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob und Tantal sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen, welche auf einer isolierenden Barrierschicht aufgebracht sind. Die Metallfilme umfassen die Metalle Kupfer, Aluminium, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob, Tantal. Die Barrierschichten können beispielsweise aus Siliciumdioxid oder Tantalnitrid bestehen.

Beispiele:**Dispersionen**

Es werden Dispersionen $D_{n/m}$ mit einem Feststoffgehalt von 2 und 5 Gew.-% an Pulver P_n (Tab. 1), durch Dispergierung
5 mittels Ultraturrax, Fa. IKA, hergestellt. Der Index n bezieht sich dabei auf das eingesetzte Pulver, m auf den Feststoffgehalt des Pulvers in der Dispersion. Die Dispersion $D_{3/5}$ weist beispielsweise 5 Gew.-% an Pulver P_3 auf. Die Dispersionen werden anschließend mit KOH auf pH 4
10 bis 5 bzw. auf pH 6 eingestellt und 1,3 Gew.-% Glycin und 7,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid zugefügt.

Die Pulver P_4 und P_5 und die dazu gehörenden Dispersionen dienen als Vergleichsbeispiele.

Polierversuche**15 Poliertool und Polierparameter**

Poliermaschine: MECAPOL E460 (STEAG) mit 46 cm Platen und 6" Wafercarrier

Polierpad: IC1400 (RODEL Corp.)

20 Padkonditionierung mit Diamant-Segment nach jedem polierten Wafer

Slurry-Menge: 120 ml/min

Polierparameter: Arbeitsdruck: 10-125 kPa (1,45-18,13 psi)

Standard: 45 und 60 kPa

Rückseitendruck: 10 kPa

25 $\omega_p = \omega_c = 40$ U/min; Sweep = 4 cm

Polierzeit: 2 min

Nachreinigung: Nach der Politur wurde 30 s mit DI-Wasser gespült und anschließend in einer Bürstenreinigungsanlage mit
30 Sprühstrahl und Megaschall-Unterstützung beidseitig gereinigt und trockengeschleudert.

Tab. 1: Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver

	Pulver	hergestellt nach	Gehalt Al ₂ O ₃	BET- Ober- fläche
			Gew.-%	m ² /g
P ₁	SiO ₂ dotiert mit Al ₂ O ₃	DE-A-19847161 (Beispiel 1)	0,19	55
P ₂	SiO ₂ teilweise umhüllt mit Al ₂ O ₃	US-A-2003/ 22081 (Beispiel 18)	4,2	48
P ₃	„cofumed“ SiO ₂ /Al ₂ O ₃	entsprechend EP-A-585 544	91	90
P ₄	„co-fumed“ SiO ₂ /Al ₂ O ₃	entsprechend EP-A-585 544	67	100
P ₅	Al ₂ O ₃ ^(*)	-	-	90

(*) Aluminiumoxid C, Degussa AG

Tab. 2: Stabilität der Dispersionen

	Stabilität der Dispersion nach	
Bei- spiel	14 Tagen ohne Oxidationsmittel	24 Stunden mit Oxidationsmittel
D _{1/2}	keine Auftrennung	keine O ₂ -Entwicklung keine Auftrennung
D _{1/5}	keine Auftrennung	keine O ₂ -Entwicklung keine Auftrennung
D _{2/2}	keine Auftrennung	keine O ₂ -Entwicklung keine Auftrennung
D _{2/5}	keine Auftrennung	keine O ₂ -Entwicklung keine Auftrennung
D _{3/2}	keine Auftrennung	geringe O ₂ -Entwicklung geringe Auftrennung
D _{3/5}	keine Auftrennung	geringe O ₂ -Entwicklung geringe Auftrennung
D _{4/2}	Auftrennung	geringe O ₂ -Entwicklung Auftrennung
D _{4/5}	Auftrennung	geringe O ₂ -Entwicklung Auftrennung
D _{5/2}	keine Auftrennung	O ₂ -Entwicklung geringe Auftrennung
D _{5/5}	keine Auftrennung	O ₂ -Entwicklung geringe Auftrennung

Eingesetzte Wafer

- 5 Kupfer: 6" Wafer mit ganzflächig 140 nm Oxid,
50 nm TaN und ca. 500 oder 1000 nm PVD-
Kupfer
- Tantalnitrid: 6" Wafer mit ganzflächig 140 nm Oxid
und ca. 100 nm PVD-Tantalnitrid

Auswertung

- 10 Die Polierrate wird durch Schichtdickendifferenz ermittelt.
Die Schichtdicke von Cu und TaN wird durch Messung des
elektrischen Schichtwiderstandes bestimmt (Waferprober AVT
10).
- 15 Die Polierergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die
erfindungsgemäßen Dispersionen D₁ bis D₃ zeigen bei guter
Stabilität hohe Abtragsraten und eine gute Selektivität
Cu/TaN. Die Dispersionen D₄, welche als Abrasiv ein „co-
fumed“ Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver mit einem
20 Aluminiumoxidgehalt von 67 Gew.-% aufweist, zeigen
ebenfalls hohe Abtragsraten bei guter Selektivität, die
Stabilität der Dispersionen D₄ ist jedoch deutlich geringer
als die der erfindungsgemäßen Dispersionen D₁ bis D₃. Die
erfindungsgemäßen Dispersionen D₁ bis D₃ weisen deutliche
25 Vorteile gegenüber den Aluminiumoxid-Dispersionen D₅
bezüglich Selektivität auf.

Tab. 3: Abtragsraten und Selektivitäten

Bei- spiel	Arbeits- druck p _A	pH 4 - 5			pH 6			
		RR Cu	RR TaN	Selek- tivität Cu : TaN	ΔRR/Δp _A	RR Cu	RR TaN	Selek- tivität Cu : TaN
	kPa	nm/min	nm/min		1/kPa	nm/min	nm/min	1/kPa
D _{1/2}	45	144				135		
	60	220	4	55	5,1	167	20	2,1
D _{1/5}	45	179				168		
	60	281	5	56	6,8	247	15	16,5
D _{2/2}	45	286				182		5,3
	60	392	3	131	7,1	240	10	
D _{2/5}	45	324				202		2,5
	60	519	4	130	13	302	15	
D _{3/2}	45	242				170		6,7
	60	300	3	100	3,9	251		
D _{3/5}	45	272				183		5,4
	60	331	3	110	3,9	240	10	
D _{4/2}	45	200				167		3,8
	60	310	3	103	7,3	235		
D _{4/5}	45	260				175		4,5
	60	404	3	101	9,6	259	17	
D _{5/2}	45	137				121		5,6
	60	155	10	16	1,2	164	30	
D _{5/5}	45	164				125		2,9
	60	205	25	8	2,7	182	39	
								3,8

RR = mittlere Poliertrate

Patentansprüche:

1. Wässrige Dispersion mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7
enthaltend 1 bis 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten
Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer
spezifischen Oberfläche von 5 bis 400 m²/g, dadurch
gekennzeichnet, dass
 - der Anteil an Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt,
 - die Oberfläche des Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist,
 - das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass die Dispersion 0,3-20 Gew.-% eines
Oxidationsmittels aufweist.
3. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass sie Additive enthält.
4. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu dem
Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mindestens ein
weiteres Metalloxidpulver aus der Gruppe umfassend
Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid
Titandioxid enthält.
5. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß den
Ansprüchen 1 bis 4 zum chemisch-mechanischen Polieren
von leitfähigen, metallischen Filmen.
6. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß den
Ansprüchen 1 bis 4 zum chemisch-mechanischen Polieren
von leitfähigen, metallischen Filmen, welche auf einer
isolierenden Barrierschicht aufgebracht sind.

Zusammenfassung

Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

5 Wässrige Dispersion mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7
enthaltend 1 bis 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten
Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer spezifischen
Oberfläche von 5 bis 400 m²/g, wobei der Anteil an
Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder
zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt, die Oberfläche des
Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid
aufweist und das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine
Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist. Sie kann
zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen,
metallischen Filmen verwendet werden.